

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-199178

(43)Date of publication of application : 31.07.1997

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

H01M 10/04

H01M 10/38

(21)Application number : 08-026012

(71)Applicant : JAPAN STORAGE  
BATTERY CO LTD

(22)Date of filing :

19.01.1996

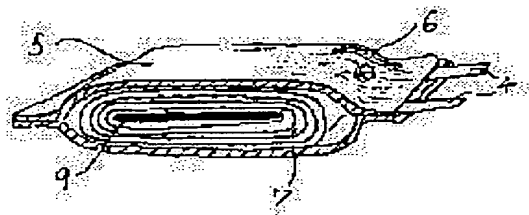
(72)Inventor : TSUKAMOTO HISASHI  
KOMATSU SHIGEO

## (54) SEALED SECONDARY CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sealed secondary cell eliminating generation of short-circuiting and capacity decreasing due to free swelling of an electrode even by repeating charging/discharging and leaving the cell as it is for a long period, having a relatively large capacity, and reducing a cost of manufacture.

**SOLUTION:** A wound plate group 7 is stored in a bag-shaped storage unit 5 formed by a functional sheet member. Pressure force is developed mutually in the plate group, free swelling of a mutually locked electrode is impeded, so as to prevent generating of short-circuiting and capacity decreasing due to free swelling of the electrode even by repeating charging/discharging and leaving a cell as it is for a long period. By only increasing the number of windings, a sealed secondary cell of large capacity is obtained, also no metal case is used, so that a cost of manufacture can be suppressed inexpensively.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.11.2002

[Date of sending the examiner's decision  
of rejection]

[Kind of final disposal of application  
other than the examiner's decision of

rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against  
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-199178

(43) 公開日 平成9年(1997)7月31日

| (51) IntCl. <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I           | 技術表示箇所 |
|--------------------------|------|--------|---------------|--------|
| H 0 1 M 10/40            |      |        | H 0 1 M 10/40 | Z      |
| 10/04                    |      |        | 10/04         | W      |
| 10/38                    |      |        | 10/38         |        |

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-26012

(22) 出願日 平成8年(1996)1月19日

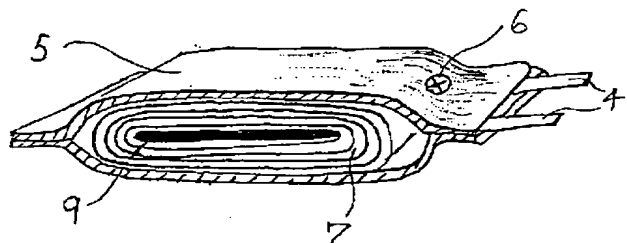
(71) 出願人 000004282  
日本電池株式会社  
京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町  
1番地  
(72) 発明者 塚本 寿  
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内  
(72) 発明者 小松 茂生  
京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
日本電池株式会社内

(54) 【発明の名称】 密閉型二次電池

(57) 【要約】

【課題】 充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても電極自由膨潤による短絡や容量低下が生ずることなく、また比較的大きな容量を有し、しかも製造コストの安い密閉二次電池を提供する。

【解決手段】 機能性シート部材よりなる袋状収納体5に巻回した極板群7を収納する。極板群相互に圧迫力が生まれ、互いに拘束され電極の自由膨潤が阻止されるので、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても電極自由膨潤による短絡や容量低下が生ずることない。また巻回回数を増やすのみで大きな容量の密閉二次電池が得られるとともに、金属ケースを使用しないので製造コストを安くおさえることができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に、巻回式極板群を収納したことを特徴とする密閉型二次電池。

【請求項2】 巻回式極板群が、巻回中心部に配された芯体と、巻回時に加えられたテンションを保持するためのテンション保持部材とを備えたことを特徴とする請求項1記載の密閉型二次電池。

【請求項3】 巻回式極板群が、リチウムイオンを可逆的に吸蔵放出する電極を備えたことを特徴とする、請求項1もしくは2記載の密閉型二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は密閉型二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の電子技術のめざましい進歩は、電子機器の小形・軽量化を次々と実現させている。それに伴い、電源である電池に対しても、一層の小型化、軽量化、高エネルギー密度化が求められるようになっていく。

【0003】ポータブル機器電源に使用される各種小形二次電池のおおよそのエネルギー密度を比較してみると、鉛電池では $20 \sim 40 \text{ Wh/kg}$ 、 $50 \sim 100 \text{ Wh/l}$ 、ニッケルカドミウム電池では $30 \sim 60 \text{ Wh/kg}$ 、 $100 \sim 160 \text{ Wh/l}$ 、ニッケル水素電池では $45 \sim 65 \text{ Wh/kg}$ 、 $160 \sim 200 \text{ Wh/l}$ なのに対し、リチウムイオン電池では $60 \sim 125 \text{ Wh/kg}$ 、 $190 \sim 310 \text{ Wh/l}$ と言われている。

【0004】従来から一般的に使用されている小形二次電池には、巻回した極板群を円筒形のケースに収納した、いわゆる円筒型電池や、平板状の極板群を積層して平角形ケースに収納した、いわゆる角型電池（例えば登録意匠第698,098号）がある。

【0005】ところが、これら小型二次電池に使用されるケースは負極端子を兼ねる金属容器で形成されるため、材料コスト、製造コストが割高になるのは避けられない。そこで、より安価な小型二次電池を提供する手段として、発電要素をポリエチレンシートやアルミシートをラミネートし非ガス透過性を持たせたフィルム部材よりなる袋状体に収納し、熱溶着等により接合密閉したものが提案されている。このような二次電池としては、例えば、実開昭60-162362号に開示されているように、平板状極板群を内側から感熱性接着層、アルミニウム箔および高分子フィルムからなるラミネートフィルムで封止し、ラミネートフィルムの感熱層にリード体となる金属蒸着膜を形成し、金属の蒸着膜の一端を電極棒に接触させて発電要素をラミネートフィルムで封止したもの（図1参照）や、特開昭61-206157号に開示されているように、平板状極板群をチューブ状のラミ

ネートフィルム部材に挿入した後、両端部を熱溶着して密閉したもの（図2参照）などがある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、フィルム部材よりなる袋状体に発電要素を収納する形の上記のような二次電池は、従来、極板とセパレータとを平板状にして積層したものが採用されてきた。

【0007】周知の通り、電極の中には、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりすると、膨潤するものがある。電極を自由に膨潤させると、電極が変形して短絡を生じたり、電極反応が不均一になって容量低下が生じたりする。金属電槽や剛性樹脂電槽を用いた電池では極板群に圧迫がかかるので、電極自由膨潤に起因する前記のような問題は比較的小さい。

【0008】これに対し、平板状極板群をフィルム部材よりなる袋状体に収納する従来の二次電池は構造的に極板群平板面方向の圧迫力が弱いので、充放電を繰り返したり長期放置したりすると、電極の膨潤が生じやすく、短絡や容量低下が生じやすいという問題がある。前述した特開昭61-206157号の場合は、実開昭60-162362号のものに比べ、多少極板群圧迫の配慮がなされているが、未だ実用に耐えうるものではない。

【0009】これとは別に、従来のかかる二次電池は薄型が主であるため、容量が小さいという問題もある。

【0010】この発明は上記ような課題を解決するためになされたものであり、その目的とするところは、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても電極自由膨潤による短絡や容量低下が生ずることなく、しかも製造コストの安い密閉型二次電池を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明においては、機能性フィルム部材よりなる袋状収納体に巻回式極板群を収納したことを特徴とする密閉型二次電池、及び巻回式極板群が、巻回中心部に配された芯体と、巻回時に加えられたテンションを保持するためのテンション保持部材とを備えたことを特徴とする前記密閉型二次電池により、上記課題を解決するものである。

【0012】尚、本発明において、機能性フィルム部材とは、正極、負極、セパレータ等よりなる極板群や電解液等と接した時、化学変化を生じたり、電解液が漏出したり、酸素や水素あるいは有機蒸気や水蒸気等の気体が容易に透過したり、容易に破れたりすることのないよう各種機能が付与されたシート状部材の総称である。これは例えば、アルミニウムなどの金属箔膜もしくはガラスなどの無機材料からなる箔膜によって形成されるガスバリア層と合成樹脂からなる補強層と接着層とを多重積層したものを上げることができるが、必ずしも複数種のシート部材がラミネートされている必要はなく、同等の機能性能を有するものであれば単層のものであってもよ

い。

【0013】また、本発明において、機能性フィルム部材よりなる袋状収納体とは、前記機能性フィルム部材を主たる構成部材とし、極板群や電解液を、収納体自体は発電要素の自由膨潤を抑止しうるほどの圧迫力を有することなく、機能性フィルム部材自身の熱溶着性もしくは他の接合部材等により、密閉収納しうるよう構成された電池容器の総称である。

【0014】また、本発明において、極板群とは少なくとも1つの正極と少なくとも1つの負極と少なくとも1つのセパレータ部材（固体電解質もこれに含める）との集合体を意味しているが、極板群が巻回されるとき、短絡を防止するため複数のセパレータが使用されたり、出力リードの取り付け個所に配慮がなされたりすることは、当業者における周知・慣用の技術的手段である。

【0015】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例である密閉型リチウム二次電池に基づいて詳細に説明するが、下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能である。

【0016】〔正極活物質の調整〕  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  の組成の複合酸化物を調整した。調整方法としては、共沈合成した  $\beta\text{-Ni}_{1-x}\text{Co}_x(\text{OH})_2$  と  $\text{Al}(\text{OH})_3$  とを所定割合で混合した後、酸素中において  $720^\circ\text{C}$  で40時間かけて焼成合成した。焼成後、これらを平均  $3.5\mu\text{m}$  に粉碎して、リチウム二次電池用正極活物質を得た。尚、焼成温度としては  $600\sim 950^\circ\text{C}$  の範囲で適宜設定してもよい。

〔正極の調整〕 93重量部の  $\text{LiNi}_{0.75}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  に対し、アセチレンブラックを2.5重量部混合し、そこにバインダーとしてのポリフッ化ビニリデンが全体の4.5重量部となるよう添加し、さらに溶剤としてN-メチルピロリドンを加えて混練することにより、活物質ペーストを得た。次にこの活物質ペーストをアルミニウム箔よりなる幅50mmの電極基体に塗布、乾燥させ、リチウム二次電池用正極を調整した。

【0017】尚、バインダーとしては、上記以外のものとして、ポリテトラフルオロエチレン、ゴム系高分子もしくはこれらとセルロース系高分子との混合物またはポリフッ化ビニリデンを主体とするコポリマー等が例示される。

【0018】〔負極の調整〕 平均粒径が  $15\mu$  で、 $d_{002}$  面の面間隔が  $3.35$  オングストロングのグラファイト粒子をリチウムイオンインターカレーション部材とし、ステレンブタジエンゴムをバインダーとしたものを、幅5mmの銅箔基体に塗布・乾燥させて負極を作製した。

【0019】〔セパレータの調整〕 厚さ  $25\mu\text{m}$  のポリエチレン微多孔膜をセパレータとして使用した。セパ

レータについても、特に制限されず、従来から使用されている種々のセパレータを用いることができる。

【0020】〔極板群の調整〕 上記正負両極とセパレータとを扁平渦巻状に巻回した巻回式極板群と、正負両極とセパレータとを平板状として積層した、前記巻回した極板群と同一容量の積層式極板群を準備した。前者を図3に、また後者を図4に示す。これらの図において、1は正極板、2はセパレータ、3は負極板、4は出力リード、7は扁平渦巻状巻回式極板群、8は積層式極板群である。

【0021】尚、巻回式極板群の扁平厚さと積層式極板群の厚さとは同一となるようにし、長さ方向で同一容量となるよう調整した。

【0022】〔非水電解液の調整〕 エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比4:6の混合溶媒に、 $\text{LiPF}_6$  を1モル/l溶かして非水系電解液を調整した。非水系電解液についても、上記に制限されるものではなく、プロピレンカーボネート、1,2-ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、スルホラン、ガンマブチロラクトン等の溶媒との混合溶媒に  $\text{LiBF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$  等の溶質を溶かした溶液など、種々のものを用いることができる。

【0023】〔電池の調整〕 次に、厚さ  $30\mu$  のアルミニウム箔の両面にポリエチレンをラミネートしたフィルムよりなる、一端が開口した袋状収納体5に上記極板群を収納し、所定量の電解液を注入した後、袋状収納体5の開口部を熱溶着法により密閉した。図5は巻回式極板群7を収納した本発明二次電池の側壁部欠裁模式図であり、図6は積層式極板群8を収納した比較例二次電池の側壁部欠裁模式図である。

【0024】ここでいう巻回式極板群7は、テンションをかけながら正極と負極とセパレータとを巻回したものである。この実施例の場合には、極板群の巻回をサポートするための芯体であるアルミニウム板9を中心部に備え、かつ最外周をテープ止め（図示せず）することにより、巻回時に加えたテンションが袋状収納体中でゆるまないようにしてある。積層式極板群8についても、極板群が解離するのを防止するため、最外周をテープ（図示せず）で固定してある。

【0025】6は袋状収納体5に取りつけられた圧力開放弁であり、袋状収納体内部圧力が設定値以上になった場合にのみ開口するよう構成されている。

【0026】尚、出力リード4はあらかじめポリエチレン樹脂で被覆されているので、出力リード部での袋状収納体の気密不良は防止される。圧力開放弁部についても同様である。

【0027】上記実施例では、アルミニウム箔の両面にポリエチレンをラミネートしたシートを用いたが、ポリエチレンの代わりポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ナイロン等の熱可塑性樹脂を用いたり、ポリ

塩化ビニリデン、エチレン酢酸ビニル共重合ケン化物、ポリアクリロニトリル等のバリアー層をラミネートした機能性フィルムを使用することもできる。

【0028】また、上記実施例では一端が開口した袋状収納体を用いたが、2枚の機能性フィルム部材の間に発電要素をはさみ込み周囲を接合する方法や、両端が開口した筒状体を用い両端開口部を接合する方法などを採用することもできる。

【0029】〔試験〕上記2種類の二次電池を充放電サイクル試験に供した。尚、試験条件は次の通りである。

【0030】充電：200mA定電流／4、1V定電圧×5h（25℃）

放電：400mA定電流、終止定電圧3.0V（25℃）

〔試験結果〕図7に、50サイクル目における放電容量の平均値（各々10セルづつ）を示す。放電曲線Aは巻回式極板群7を有する電池のものであり、放電曲線Bは積層式極板群8を有する電池のものである。この結果より、明らかに巻回式極板群7を有する電池の方が積層式極板群8を有する電池よりも容量減少が少ないことがわかる。しかも積層式極板群8を有する電池は50サイクルに達する前に10個中3個が短絡不良を生じたが、巻回式極板群7を有する電池では短絡不良が発生しなかった。さらに、50サイクル終了時における電池ふくれを測定してみると、巻回式極板群7を有する電池では巻回扁平部（当然ここが最もふくれ易い）ふくれの平均値が0.2mmであったのに対し、積層式極板群8を有する電池では平均2.1mmふくらんでいた。

【0031】以上の結果より、機能性フィルム状部材よりなる袋状収納体に極板群を収納する場合、平板状の積層式極板群として収納するよりも、巻回式極板群として収納することにより、充放電サイクル後においても、電極のふくれが小さく、放電容量減少も少ないことがわかる。この効果は、極板群をテンションを加えながら巻回し、ゆるみ止めを施すことにより相互に圧迫力が生まれ、互いに拘束されるので、電極の自由膨潤が阻止されることにより生ずるものと推測される。

【0032】しかも、巻回回数を増やすのみで、大きな容量の電池を、高価な金属ケースを使用することなく、容易に得ることができる。

【0033】上記実施例では、リチウム二次電池について説明したが、固体を活物質もしくは活物質担持体とするような二次電池であって、充放電サイクルの進行や放置に伴い電極の膨潤を伴う極板群を用いた全ての電池に本発明が適用できることは言うまでもない。固体電解質電池に適用することも勿論可能である。

【0034】さらにまた、上記実施例では、扁平渦巻状の巻回式極板群について説明したが、円筒渦巻状の巻回式極板群の方が相互の拘束力がつよく膨潤抵抗は大きいので、実施の態様によっては円筒型巻回式極板群を用い

た方がよいこともある。さらに、必要に応じ袋状収納体には2つ以上の巻回式極板群を収納した密閉型二次電池とすることもできる。

【0035】

【発明の効果】以上述べたように、本発明にかかる二次電池は、機能性シート部材よりなる袋状収納体に巻回式極板群を収納したこと、さらには巻回式極板群が、巻回中心部に配された芯体と、巻回時に加えられたテンションを保持するためのテンション保持部材とを備えたことを特徴とするものである。

【0036】これにより、極板群相互に圧迫力が生まれ、互いに拘束され電極の自由膨潤が阻止され、充放電を繰り返したり長期放置をしておいたりしても電極自由膨潤による短絡や容量低下が生ずることがない。また巻回回数を増やすのみで大きな容量の密閉二次電池が得られるとともに、金属ケースを使用しないので製造コストを安くおさえることができる。

【0037】本願発明を評価する上で、まず再認識されるべきは、従来の機能性シート部材よりなる袋状収納体に発電要素を収納する密閉二次電池においては、薄型化が設計思想の中心であり、勢い放電容量も少ないものしかなく、しかも充放電サイクルの進行に伴う容量低下の度合いが大きいこと、実用に耐え得るものはなかったということである。

【0038】本願発明者らは、製造コストが易く、しかも性能のよい密閉二次電池を提供するにはどのような手段を講ずるよいかという課題解決手段の模索の過程で、巻回式極板群には電極の自由膨潤を抑止し得る効果があるという知見と、機能性フィルム部材を用いた袋状収納体方式の密閉型二次電池であっても薄型化のみが追求されたものではなくてもよいという発想の転換とを得て、本願発明の着想・完成に至ったものであり、本発明は、当業者が容易に想定し得る程度のものでないということこそ銘記されるべきである。

【図面の簡単な説明】

【図1】従来例を示す図である。

【図2】従来例を示す図である。

【図3】扁平渦巻状巻回式極板群を示す図である。

【図4】平板状積層式極板群を示す図である。

【図5】本発明の実施例を示す図である。

【図6】本発明の比較例を示す図である。

【図7】試験結果を示す図である。

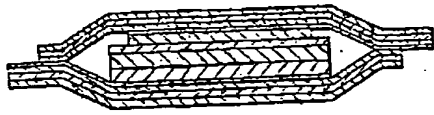
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 セパレータ
- 3 負極
- 4 出力リード
- 5 袋状収納体
- 6 圧力開放弁
- 7 扁平渦巻状巻回式極板群

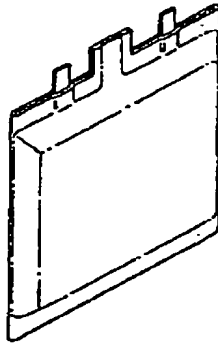
## 8 平板状積層式極板群

## 9 芯体

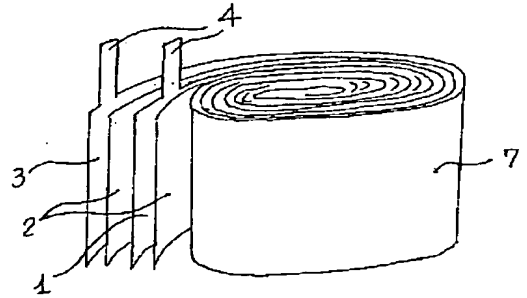
【圖 1】



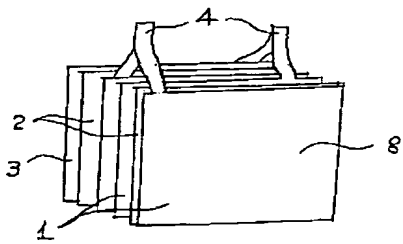
【圖 2】



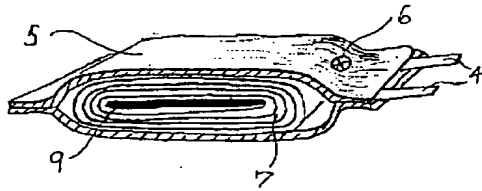
【圖 3】



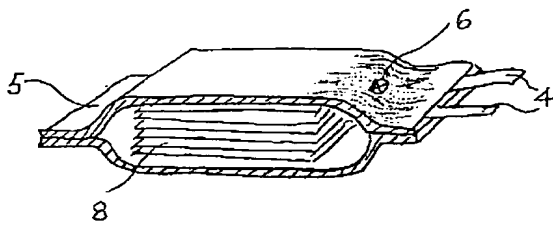
【圖 4】



【圖 5】



【圖 6】



【圖 7】

